

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11106297 A

(43) Date of publication of application: 20.04.99

(51) Int. Cl.

**C30B 29/36****C30B 23/00****C30B 27/00****// H01L 21/203**

(21) Application number: 09267452

(22) Date of filing: 30.09.97

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

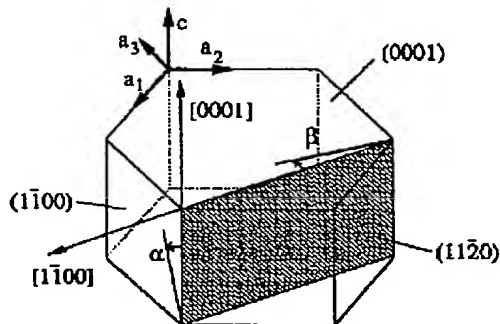
(72) Inventor: TAKAHASHI ATSUSHI  
OTANI NOBORU  
KATSUNO MASAKAZU(54) GROWTH OF SILICON CARBIDE SINGLE  
CRYSTAL HAVING LOW RESISTANCE

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for growing a SiC single crystal having low resistance in a high yield.

**SOLUTION:** This method for growing a SiC single crystal comprises arranging a seed crystal composed of a SiC single crystal and SiC raw material powder in a crucible made of graphite, heating and sublimating the raw material powder and recrystallizing the seed crystal kept at a temperature lower than the temperature of the raw material. In this case, a nitrogen gas is used as an atmosphere gas and a crystal plane substrate having an angle of inclination  $\alpha$  in the [0001] direction from {11-20} plane in the range of  $-30^\circ \leq \alpha \leq 30^\circ$  and an angle of rotation  $\beta$  around [0001] axis in the range of  $-10^\circ \leq \beta \leq 10^\circ$  is used as the seed crystal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106297

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 3 0 B 29/36

C 3 0 B 29/36

A

23/00

23/00

27/00

27/00

// H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-267452

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 高橋 淳

神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 新

日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 大谷 昇

神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 新

日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 勝野 正和

神奈川県川崎市中原区井田3-35-1 新

日本製鐵株式会社技術開発本部内

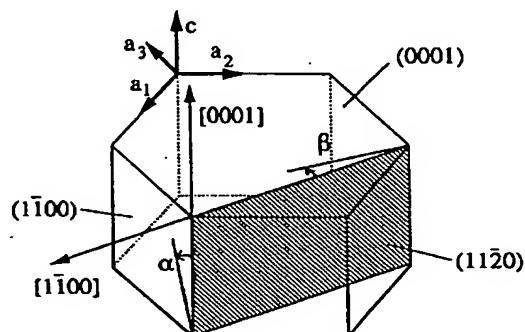
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低抵抗 S i C 単結晶の育成方法

(57) 【要約】

【課題】 低抵抗の S i C 単結晶を高い歩留まりで育成する方法を提供する。

【解決手段】 S i C 単結晶からなる種結晶と S i C 原料粉末を黒鉛製の坩堝内に配置し、前記原料粉末を加熱昇華させ、前記原料温度よりも低い温度に保った種結晶上に再結晶化させる方法において、雰囲気ガスとして窒素ガスを使用し、前記種結晶として (11-20) 面から [0001] 方向への傾き角  $\alpha$  が  $-30^\circ \leq \alpha \leq +30^\circ$  の範囲にありかつ [0001] 軸の回りの回転角  $\beta$  が  $-10^\circ \leq \beta \leq +10^\circ$  の範囲にある結晶面基板を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiC単結晶からなる種結晶とSiC原料粉末を黒鉛製の坩堝内に配置し、前記原料粉末を加熱昇華させ、前記原料温度よりも低い温度に保った種結晶上に再結晶化させる方法において、雰囲気ガスとして窒素ガスを使用し、前記種結晶として{11-20}面から[0001]方向への傾き角 $\alpha$ が $-30^\circ \leq \alpha \leq +30^\circ$ の範囲にありかつ[0001]軸の回りの回転角 $\beta$ が $-10^\circ \leq \beta \leq +10^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いることを特徴とするSiC単結晶育成方法。

【請求項2】 種結晶として、{11-20}面から[0001]方向への傾き角 $\alpha$ が $-10^\circ \leq \alpha \leq +10^\circ$ の範囲にありかつ[0001]軸の回りの回転角 $\beta$ が $-5^\circ \leq \beta \leq +5^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いる請求項1に記載の育成方法。

【請求項3】 種結晶として、{11-20}面基板を用いる請求項1に記載の育成方法。

【請求項4】 雰囲気ガスの圧力を1~50 Torrとする請求項1~3項に記載の育成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低抵抗SiC単結晶の育成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 SiC半導体は禁制帯幅がSi半導体などに比べて大きく、優れた電気的特性を有することから、パワーデバイスや高温デバイス用材料としての応用が期待されている。また、GaN結晶との格子不整と熱膨張率差が小さいこと、熱伝導率が大きいこと、劈開整合性が良好であることなどからGaN系薄膜デバイス用基板材料として利用されている。

【0003】 SiCウェハは、J. Cryst. Growth 43 (1978) 209-212、52 (1981) 146-150に記載されている“改良レーリー法”と呼ばれる昇華法によって育成したSiC単結晶インゴットから、切り出し得られる。改良レーリー法は、不活性ガス雰囲気中においてSiC原料粉末を加熱昇華させ、これより低い温度に保ったSiC単結晶の種結晶基板上に再結晶化させる方法である。不活性ガスとしては主にアルゴンガスが用いられ、原料SiC昇華ガスの拡散輸送を制御するために導入されていた。また成長中、窒素ガスを成長雰囲気不活性ガスに混入させることにより、ドナー不純物である窒素ドーピングを行い、育成単結晶の抵抗率を制御していた。

【0004】 現在、電極抵抗の低下などのデバイス応用の理由から、より低い抵抗率を有するSiCウェハが求められている。Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 4694-4698に記載されているように、窒素ガス流量を雰囲気不活性ガス流量に対し変化させることにより、所望の抵抗率を有する結晶を育成す

ることができる。一般に、結晶に取り込まれる窒素量は雰囲気ガス圧力中の窒素分圧に依存する。従って、低抵抗結晶を育成するためには不活性ガスに対し非常に多量の窒素ガスを導入する必要がある。しかし、成長雰囲気中の窒素分圧を高くすると、成長中、育成結晶表面に方位の異なる結晶グレインが発生し、単結晶成長が妨げられていた。この多結晶化によって、目的とする低抵抗の単結晶ウェハの製造歩留まりが著しく低下した。

## 【0005】

- 10 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、多結晶の発生を完全に防止し、低抵抗SiC単結晶を育成する方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

- 【課題を解決するための手段】 本発明は、(1) SiC単結晶からなる種結晶とSiC原料粉末を黒鉛製の坩堝内に配置し、前記原料粉末を加熱昇華させ、前記原料温度よりも低い温度に保った種結晶上に再結晶化させる方法において、雰囲気ガスとして窒素ガスを用い、前記種結晶として{11-20}面から[0001]方向への傾き角 $\alpha$ が $-30^\circ \leq \alpha \leq +30^\circ$ の範囲にありかつ[0001]軸の回りの回転角 $\beta$ が $-10^\circ \leq \beta \leq +10^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いることを特徴とするSiC単結晶育成方法、(2) 種結晶として、{11-20}面からの傾き角 $\alpha$ が $-10^\circ \leq \alpha \leq +10^\circ$ の範囲にありかつ[0001]軸の回りの回転角 $\beta$ が $-5^\circ \leq \beta \leq +5^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いる(1)記載の育成方法、(3) 種結晶として、{11-20}面基板を用いる(1)記載の育成方法、(4) 雰囲気ガスの圧力を5~40 Torrとする(1)~(3)記載の育成方法、である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の内容を詳細に説明する。

- 【0008】 従来の改良レーリー法では、アルゴンガスなどの不活性ガスを成長系内に導入しこの不活性ガス雰囲気圧力を変えることにより、SiC原料ガスのフラックスを制御し結晶成長速度を制御していた。また、SiC結晶中で窒素原子はドナーとして働くため、窒素ガスを成長中系内に適量導入することにより窒素ドーピングを行い、育成結晶の抵抗率制御を行っていたが、高濃度ドーピングをするために雰囲気ガス中の窒素分圧を高めると、多結晶化が頻発し、低抵抗率のSiC単結晶を歩留まり良く得ることはできなかった。

- 【0009】 図1は、本発明のSiCバルク単結晶の育成方法で用いられる装置の一例を示すものである。黒鉛製の坩堝は、SiC原料粉末2を入れた有底の坩堝本体1とSiC基板種結晶5の取り付け部4を有する前記坩堝本体1の開口部を覆う坩堝蓋3とにより構成され、周囲を黒鉛性フェルトの断熱材6により覆われており、さらに真空排気装置により高真空排気可能でかつ内部雰囲気圧力を制御可能な容器に入れられている。外部におい

た窒素ボンベより流量計を通し所望の流量の窒素を導入可能となっている。

【0010】本発明は、不活性ガスを全く使用せず、窒素ガスのみを導入し、窒素ガス雰囲気中で成長を行う。窒素ガスは①成長速度制御と②ドーパントの両方の作用を有する。そして、窒素ガス雰囲気中の成長において、種結晶としてSiC単結晶の(11-20)面を使用すると、多結晶発生を完全に抑制でき、より高いキャリア濃度( $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上)、より低い抵抗率( $2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下)を有する単結晶を育成することができる。

【0011】図2は、本発明で使用する種結晶の結晶面の説明図である。図中、斜線で示された面が六方晶SiCの(11-20)面に相当する。この(11-20)面から[0001]方向への傾き角を $\alpha$ とし、[0001]軸の回りの(11-20)面からの回転角を $\beta$ とする。この(11-20)面に等価な指数面は6つ存在し、これらを総称して{11-20}と表せる。本発明では等価な指数面を全て含むものとする。これらの種結晶基板は、例えば、改良レーリ-法により育成したSiC単結晶インゴットから、目的の結晶面を切り出し加工したものを使用する。本発明で使用するSiC単結晶からなる種結晶としては、 $-30^\circ \leq \alpha \leq +30^\circ$ かつ $-10^\circ \leq \beta \leq +10^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いる。また、好ましくは、 $-10^\circ \leq \alpha \leq +10^\circ$ かつ $-5^\circ \leq \beta \leq +5^\circ$ の範囲にある結晶面基板を用いる。さらに、より好ましくは(11-20)面基板を用いる。

【0012】種結晶として6H-SiCのいろいろな結晶方位の基板面を用い、窒素雰囲気中で結晶成長を行い、多結晶の発生率を統計的に調べた。図3aは(11-20)面から[0001]方向に傾けた結晶面基板を種結晶として用いた結果を、図3bは(11-20)面から[0001]軸の回りに回転角を有する結晶面基板を種結晶として用いた結果を示す。この実験では、育成結晶中に種結晶と方位の異なる結晶グレインが1個でも発生した場合は、多結晶化が起こったものとみなした。

【0013】 $-30^\circ \leq \alpha \leq +30^\circ$ かつ $-10^\circ \leq \beta \leq +10^\circ$ の範囲内では多結晶発生率は20%以下に抑制された。また、 $-10^\circ \leq \alpha \leq +10^\circ$ かつ $-5^\circ \leq \beta \leq +5^\circ$ 範囲内では多結晶発生は全く観察されなかった。

【0014】多結晶の多くは一般にファセット上に発生した。特に(0001)Si面や(1-100)プリズム面上で方位の異なる結晶グレインの発生率が高くなった。さらに、窒素雰囲気中の成長ではこれら以外の面上にも多結晶発生が頻繁に起こった。(11-20)面は、(0001)面や(1-100)面とそれぞれ90°、30°傾いておりこれらの面の影響を受けにくいこと、また表面エネルギー密度が非常に大きいなど、他の面と異なる特徴を有する。これらのことから、窒素ガス

雰囲気中の成長でも多結晶の発生を抑制する作用を有するものと推測される。

【0015】また、特に本発明においては、成長容器内の制御圧力、すなわち雰囲気圧力として1~50 Torr範囲が好ましい。これは、窒素ガスを不活性ガスの代わりに成長速度制御ガスとして利用するため、この圧力範囲において最適な温度条件、成長速度を実現でき、良質の単結晶を育成できるためである。1 Torr未満では成長を制御することが難しくなり、また50 Torrを越える圧力では十分な成長速度を実現するために成長温度を上げる必要があり、結晶品質の劣化が起こる。

【0016】次に、本発明について、具体的な育成方法の一つを例示する。

【0017】加熱は、例えば高周波誘導コイルで行う。坩堝の温度計測は、例えば坩堝下部の断熱材に光路7を設け、ここから光を取り出し二色温度計などを用いて行う。この温度を原料温度とみなす。同様に、坩堝上部の光路により測定した温度を種結晶温度とみなす。

【0018】容器内を真空とし、原料温度を約1800℃まで上げる。その後、窒素ガスを容器に導入し約60 Torrに保ち、原料温度を上昇させる。その後、10~90分かけて減圧を行い、雰囲気圧力を1~50 Torr、より好ましくは5~40 Torrとする。また、原料温度は2100~2500℃、より好ましくは2200~2400℃、種結晶温度は原料温度より40~120℃、より好ましくは50~80℃低く、温度勾配は5~25℃/cm、より好ましくは10~20℃/cmと設定することが望ましい。さらに、温度と圧力の関係は、結晶成長速度が0.2~1.6 mm/h、より好ましくは0.5~1.3 mm/hとなるように設定することが好ましい。これより高速では結晶品質の低下を示すため適当ではなく、これより低速では生産性が良くない。一般に、原料温度が高いほど、温度勾配が大きいほど、また窒素ガス雰囲気圧力が高いほど、結晶成長速度は大きくなる。成長温度は育成結晶品質に影響を及ぼす原料ガス中のSi/C比を決める要素となり、上記の原料温度、種結晶温度、温度勾配、雰囲気圧力は良質な結晶を効率よく育成するために適した温度・圧力の範囲である。このような温度・圧力の範囲のもとで、一定時間保持することによって単結晶育成を行う。

【0019】育成結晶の電気特性評価は、例えばホール効果測定により行う。育成結晶8から所望の面を出し切断することにより、所望のSiCウェハが得られる。さらに{0001}ウェハから正方形のサンプルを切り出し、四隅にオーミック電極を取り付け、ファンデルポ-法に従って測定する。これにより、結晶の抵抗率、キャリア濃度、移動度が求められる。

【0020】一方、方位の異なる結晶グレインの評価、即ち多結晶化の評価としては、①育成結晶を直接観察する方法、②切り出したウェハを偏光顕微鏡で観察する方

10

20

30

40

50

法、③溶融KOHエッチングを行い表面を観察する方法などによって容易に評価可能である。

#### 【0021】

##### 【実施例】

##### 実施例1

種結晶として6H-SiCの(11-20)基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、窒素雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面を観察したところ、方位の異なる結晶グレインは全く見られなかった。また、インゴットを切断し内部を偏光顕微鏡やエッチング法により調べても方位の異なる結晶グレインは全く観測されなかった。このことから、多結晶化が起こらず完全な単結晶成長が行われたと結論できる。育成結晶は完全な6H形であり、ホール効果測定により調べたキャリア濃度は $1.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と非常に高く、また抵抗率は $1.1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と非常に低い値を示した。同じ成長を10回行っても多結晶化は全く見られず、同様の結果が得られた。

##### 【0022】実施例2

種結晶として4H-SiCの(11-20)基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、窒素雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面を観察したところ、方位の異なる結晶グレインは全く見られなかった。また、インゴットを切断し内部を偏光顕微鏡やエッチング法により調べても方位の異なる結晶グレインは全く観測されなかった。このことから、多結晶化が起こらず完全な単結晶成長が行われたと結論できる。育成結晶は完全な4H形であり、ホール効果測定により調べたキャリア濃度は $1.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と非常に高く、また抵抗率は $8.9 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ と非常に低い値を示した。同じ成長を10回行っても多結晶化は全く見られず、同様の結果が得られた。

##### 【0023】実施例3

種結晶として(11-20)面から傾き角 $\alpha = 30^\circ$ かつ回転角 $\beta = 10^\circ$ の結晶面を有する6H-SiC基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、窒素雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面を観察したところ、方位の異なる結晶グレインは全く見られなかった。また、インゴットを切断し内部を偏光顕微鏡やエッチング法により調べても方位の異なる結晶グレインは全く観測されなかった。このことから、多結晶化が起こらず完全な単結晶成長が行われたと結論できる。育成結晶は完全な6H形であり、ホール効果測定により調べたキャリア濃度は $1.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と非常に高く、また抵抗率は $1.1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と低い値を示した。同じ成長を10回行ったところ、方位の異なる結晶グレインの発生、即ち多結晶化が2回観察されたものの、抵抗率はすべて

低い値を示した。

#### 【0024】比較例1

種結晶として6H-SiCの(0001)基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、窒素雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面は方位の異なる結晶グレインに覆われていた。切り出したウェハを偏光顕微鏡により観察すると方位の異なる結晶グレインが異なった干渉色で現れ多結晶化していることが示された。また、溶融KOHエッチングによっても、各グレインの界面が明瞭に現れ多結晶を含んでいることが示された。この多結晶はいろいろな種類のポリタイプから構成されていた。同じ成長を10回行ったところ、方位の異なる結晶グレインの発生、即ち多結晶化がすべてに観察された。

#### 【0025】比較例2

従来の改良レーリー法に従い成長雰囲気をアルゴンガスとし、窒素ガスをアルゴン流量の1/20の割合で導入した。種結晶として6H-SiCの(0001)基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面には明確な(0001)ファセットが現れ、方位の異なる結晶グレインは観察されなかった。また、結晶内部にも方位の異なる結晶グレインは発生しておらず、完全な単結晶成長が行われたことが示された。しかし、ホール効果測定により調べたキャリア濃度は $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ と低く、抵抗率は $8.0 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と高い値を示した。

#### 【0026】比較例3

従来の改良レーリー法に従い成長雰囲気をアルゴンガスとし、窒素ガスをアルゴン流量の1/20の割合で導入した。種結晶として6H-SiCの(11-20)基板ウェハを使用し、原料温度を2340℃、種結晶温度を2280℃、雰囲気圧力を10 Torrとして単結晶育成を行った。育成結晶表面には方位の異なる結晶グレインは観察されず、また、結晶内部にも方位の異なる結晶グレインは発生しておらず、完全な単結晶成長が行われたことが示された。しかし、ホール効果測定により調べたキャリア濃度は $2.0 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ と低く、抵抗率は $3.2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と高い値を示した。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明を用いることにより、多結晶の発生を完全に抑制し、高い歩留まりで低抵抗のSiC単結晶を育成し、低抵抗SiCウェハの供給を可能とする。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明のSiC単結晶育成に用いられる成長装置の一例を模式的に示す断面図である。

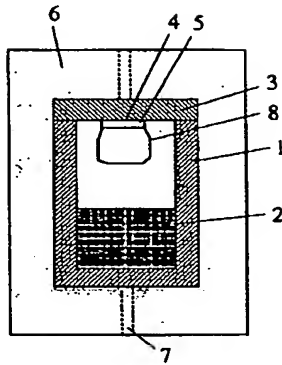
【図2】は、種結晶の面方位の説明図である。

【図3】は、窒素雰囲気中の成長における多結晶発生率の種結晶基板面方位依存性を示す図である。

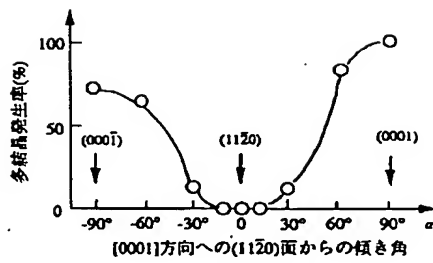
##### 【符号の説明】

- 1…坩埚本体  
2…SiC原料粉末  
3…坩埚蓋  
4…種結晶取り付け部  
5…種結晶基板

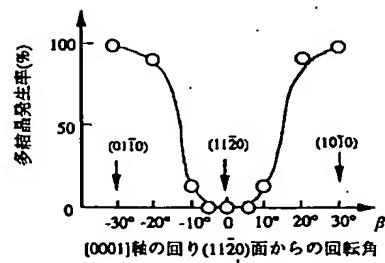
【図1】



【図3】



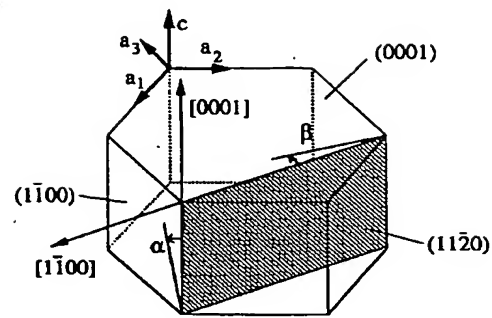
(a)



(b)

- 5…種結晶基板  
6…断熱材  
7…光路  
8…SiC単結晶

【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**